

Cinétique chimique : évolution temporelle d'un système



A l'issue de la leçon, l'étudiant doit être capable de définir les termes suivants :

- | | |
|---|--|
| ☐ Vitesse volumique de réaction | ☐ Constante de vitesse |
| ☐ Vitesse volumique de formation/disparition | ☐ Catalyse |
| ☐ Ordre courant, ordre initial | ☐ Dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès |
| ☐ Ordre global / partiel | |

Capacités

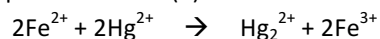
- ☐ Déterminer l'influence d'un paramètre sur l'influence de la vitesse d'une réaction chimique (voir TP)
- ☐ Relier la vitesse de réaction, dans le cas où elle est définie, à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit.
- ☐ Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique (voir TP)
- ☐ Exprimer la loi de vitesse si la réaction admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.
- ☐ Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou une méthode graphique.
- ☐ Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.
- ☐ Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à des décompositions d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou en se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques.
- ☐ Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

Attitudes et erreurs trop fréquentes

- ☐ Quand le système étudié contient des gaz, il est utile de rajouter au tableau d'avancement une colonne « quantité totale de gaz ».
- ☐ Les ordres partiels sont *a priori* différents des coefficients stoechiométriques !
- ☐ Attention de bien convertir la pression en Pa et le volume en m^3 quand vous utilisez la relation des gaz parfaits.
- ☐ Quelle que soit la réaction étudiée, la vitesse volumique d'une réaction a toujours la même « dimension » : le $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (ou $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ (SI)). La constante de vitesse, quant à elle, a une dimension qui dépend de l'ordre global de la réaction.
- ☐ Il est important de maîtriser les méthodes expérimentales de suivi d'une réaction chimique par des grandeurs physiques. Ces notions seront présentées au cours des TP et sont dans les fiches TP (conductimétrie, spectrophotométrie, mesure de pH, ...)
- ☐ Pour éviter des conversions, exprimer les constantes de vitesse et les temps de demi-réaction dans les unités de l'énoncé. Noter que l'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre de la réaction. Inversement, si l'énoncé précise l'unité de la constante de vitesse, on connaît l'ordre de la réaction.
- ☐ Les méthodes expérimentales reposent sur des lois linéaires, il n'est donc pas indispensable de connaître les valeurs des différentes constantes (par ex $[\alpha_0]$ en polarimétrie, ϵ_λ en spectrophotométrie ou les λ_i° en conductimétrie) puisque ces dernières peuvent disparaître en utilisant des rapports adimensionnés.
- ☐ Il est conseillé de travailler avec des avancements dont la dimension est la même que celle de la grandeur physique utilisée pour décrire les conditions initiales (par ex, pour une quantité de matière initiale n_0 , avancement ξ en mol ; pour une concentration initiale C_0 , un avancement volumique ξ_v en mol/L)
- ☐ Il ne faut pas confondre les constantes cinétiques (notées k) et les constantes thermodynamiques (notées K° , voir chapitre TF2).
- ☐ Quand plusieurs réactifs interviennent dans la loi de vitesse, **on peut toujours calculer l'ordre partiel par rapport à UN des réactifs**, soit en se plaçant dans des proportions stoechiométriques, soit en se plaçant dans des conditions de dégénérescence de l'ordre (on met en grand excès tous les autres réactifs par rapport à celui auquel on s'intéresse).....la loi de vitesse s'écrira alors en fonction d'un seul des réactifs.
- ☐ Il peut être utile d'écrire un tableau d'avancement pour relier les concentrations des réactifs et simplifier l'expression de la vitesse. On réduit alors le problème à une seule variable : l'avancement.

Pour tester les bases**Exercice 1 : Méthode intégrale**

Les ions mercure (II) peuvent être réduits par les ions fer (II) selon la réaction :



On suit la cinétique de la réaction, à 25°C, en introduisant 0,01 mol de chaque réactif dans 100 mL d'eau distillée. La concentration des ions Fe^{3+} au cours du temps est donnée dans le tableau ci-dessous :

$10^5 \cdot t \text{ (s)}$	0	1	4	9	19	∞
$[\text{Fe}^{3+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0	0,05	0,08	0,09	0,095	0,1

Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique globale d'ordre 2. En déduire la valeur de k à 25°C.

Exercice 2 : Ordre initial d'une réaction – Méthode des vitesses initiales

On étudie la transformation modélisée par l'équation bilan : $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{I}_2$.

Une série d'expériences a été réalisée à 25°C.

On mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction avec une valeur constante de $[\text{I}^-]_0 = 3,45 \text{ mmol/L}$ et des valeurs variables de $[\text{Fe}^{3+}]_0$.

$[\text{Fe}^{3+}]_0 \text{ (mmol/L)}$	1,42	7,51	17,31	24,21
$v_0 \text{ (micromol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	0,15	0,79	1,82	2,54

Déterminer l'ordre partiel initial par rapport à Fe^{3+} .

Exercice 3 : Méthode des vitesses initiales bis

Dans un réacteur de volume constant, on réalise à 1100 K une réaction en phase gaz, d'équation $2A + 2B \rightarrow C + 2D$.

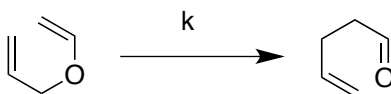
On suppose que la réaction admet une loi de vitesse de la forme $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$.

Expérience	1	2	3	4
$[A]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$
$[B]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$
$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$15,4 \cdot 10^{-4}$	$2,03 \cdot 10^{-4}$

Trouver les valeurs de α , β et k .

Exercice 4 : Méthode des temps de demi-réaction...

On étudie la réaction d'isomérisation thermique, supposée totale en phase gazeuse :



qui sera notée $E_{(g)} \rightarrow A_{(g)}$.

1. Une première série d'expériences, dans un réacteur de volume constant, maintenu à la température de 451K, a permis de déterminer le temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales.

$10^3 [E]_0 \text{ (mol.m}^{-3}\text{)}$	2,66	3,24	4,03	4,87
$t_{1/2} \text{ (s)}$	877	876	878	877

Déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse k .

2. Une seconde série d'expériences permet de déterminer la constante de vitesse k à diverses températures.

$T \text{ (K)}$	428	469	474
$10^3 k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0,12	2,88	3,83

Déterminer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence de collisions de cette réaction.

Exercice 5 : Loi d'Arrhénius

Calculer l'énergie d'activation de la décomposition de l'éthanal à partir des données ci-contre :

$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	427	487	537	727
$k \text{ (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	0,011	0,105	0,789	145

A l'aide d'une analyse dimensionnelle, déterminer l'ordre de la réaction.

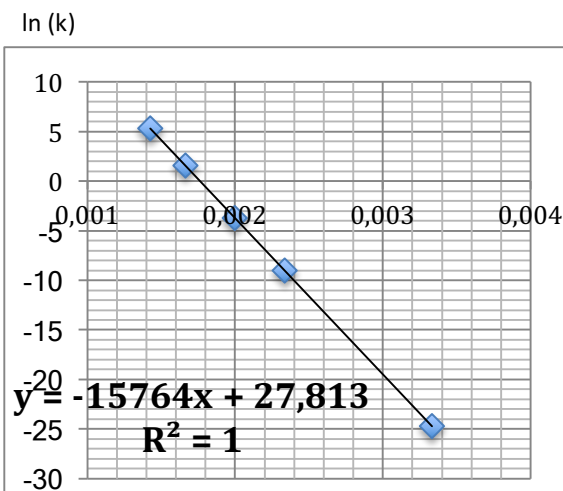
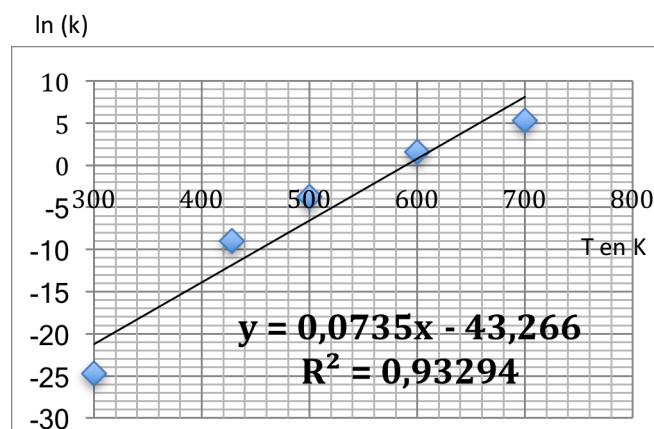
Exercice 6 : Energie d'activation

On étudie une réaction d'isomérisation thermique, en phase gazeuse, notée $E \rightarrow A$

A partir des documents ci-dessous, déterminer l'ordre de réaction, sa constante de vitesse à $T = 451 \text{ K}$ ainsi que l'énergie d'activation.

Document 1 : temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales de E à $T = 451 \text{ K}$.

$10^3 [E]_0 \text{ (mol.m}^{-3}\text{)}$	2,66	3,24	4,03	4,87
$t_{1/2} \text{ (s)}$	877	876	878	877

Document 2 : Tracé de la fonction $\ln k = f(1/T)$ **Document 3** : Tracé de la fonction $\ln k = f(T)$ 

Exercice 7 : Datation au carbone 14

Le produit d'une fouille en 1980 peut-il être une sandale de la reine Hatshepsout (règne vers 1500 ans avant J.C.) ? On effectue le dosage du ^{14}C présent et on trouve 8,7 désintégrations par minute et par gramme de carbone.

Sachant que le nombre de désintégrations par minute et par gramme de carbone d'un organisme vivant est de 12,5, dater la sandale et conclure.

Donnée : $t_{1/2} = 5\,580 \text{ ans} = T$.



Pour s'entraîner

Exercice 8

Soit la réaction de décomposition suivante, d'ordre 1 : $\text{AsH}_3(\text{g}) \rightarrow \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{As}(\text{g})$

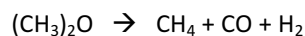
A partir de AsH_3 seul, à $P_0 = 280 \text{ mmHg}$, à volume constant, on mesure au bout de 138 min une pression totale $P_{\text{tot}} = 370 \text{ mmHg}$.

Calculer $t_{1/2}$ sachant que la réaction se déroule dans un récipient fermé.

On rappelle que $1 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$.

Exercice 9

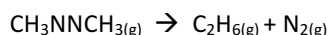
La vitesse de décomposition de l'oxyde de méthyle



est d'ordre 1 (tous les constituants sont gazeux). L'oxyde étant initialement seul, on mesure la densité du mélange $d = 0,56$ après une demi-heure. Calculer la constante de vitesse de la réaction.

Exercice 10

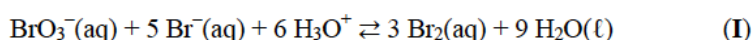
L'azométhane gazeux se décompose selon une loi cinétique du premier ordre,



- On considère en vase clos, le gaz initial puis le mélange gazeux résultant de sa décomposition, à la température de 287°C.
 - Si la pression initiale est de $0,213 \cdot 10^5$ Pa, quelle sera la pression totale finale ?
 - Au bout de 100 s, la pression a augmenté de 1%. Quelle est la fraction α d'azométhane décomposé ?
 - Calculer la constante de vitesse k de la réaction.
 - Quel est le temps de demi-réaction ?
- L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 210$ kJ/mol.
 - Calculer la constante de vitesse à 20°C.
 - En déduire le temps nécessaire pour obtenir un taux de décomposition de 1% à 20°C.

Exercice 11 (d'après Mines-Ponts 2012)

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium (NaBrO_3) et du bromure de sodium (NaBr). L'équation de la réaction est la suivante :



L'étude cinétique de la réaction (I) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement a , b et c les ordres partiels des espèces $\text{BrO}_3^-(\text{aq})$, $\text{Br}^-(\text{aq})$ et H_3O^+ , et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

- Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes :

$$[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Br}^-]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'évolution de la concentration en ions BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est représentée sur la **figure 3**.

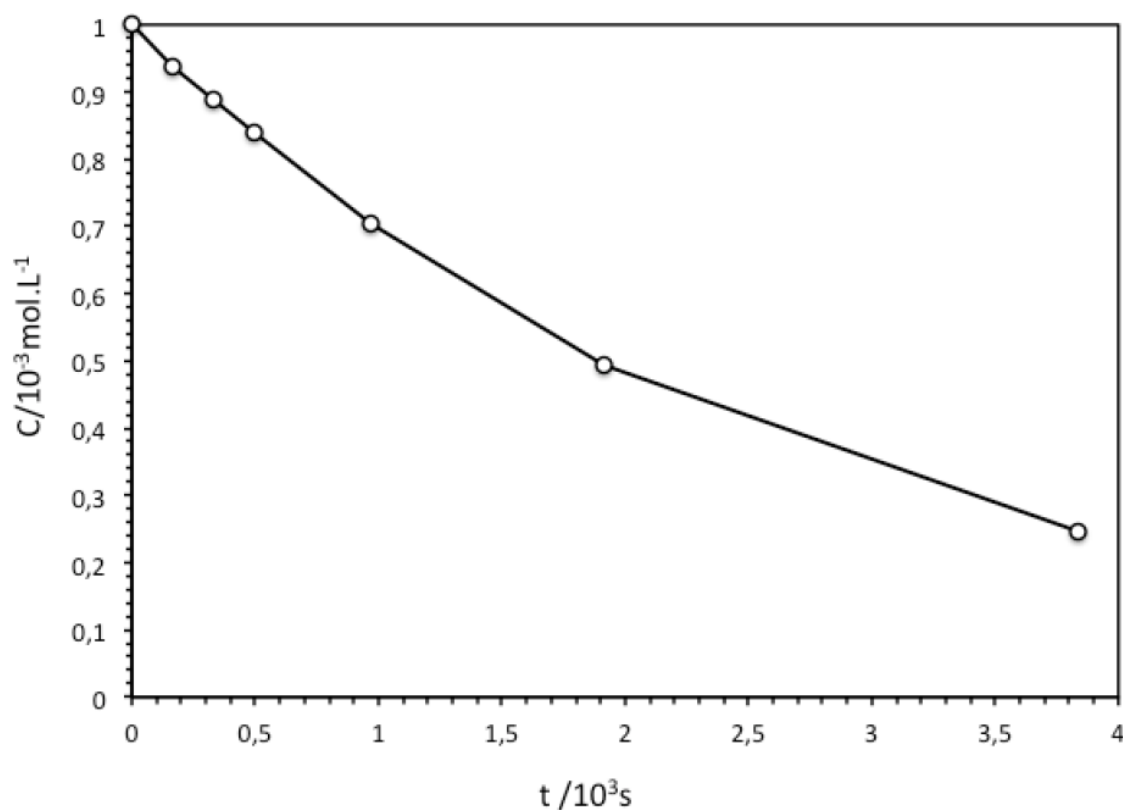


Figure 3 : Évolution de la concentration en ions bromate (mmol.L^{-1}) en fonction du temps (10^3 s)

18. Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?
19. Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.
20. Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.
21. En vous servant des figures 4 et 5 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

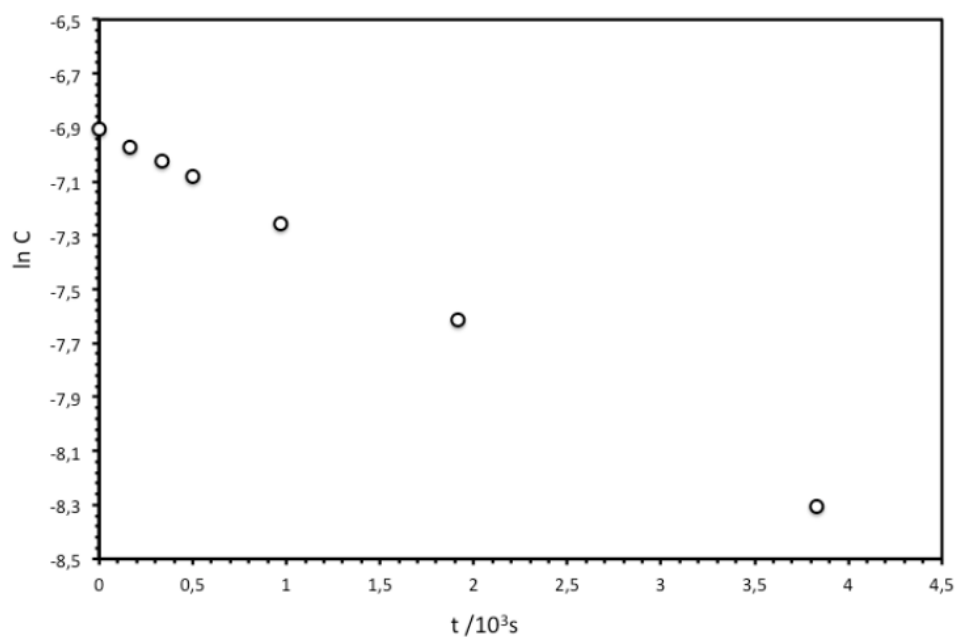


Figure 4 : Évolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3 s).

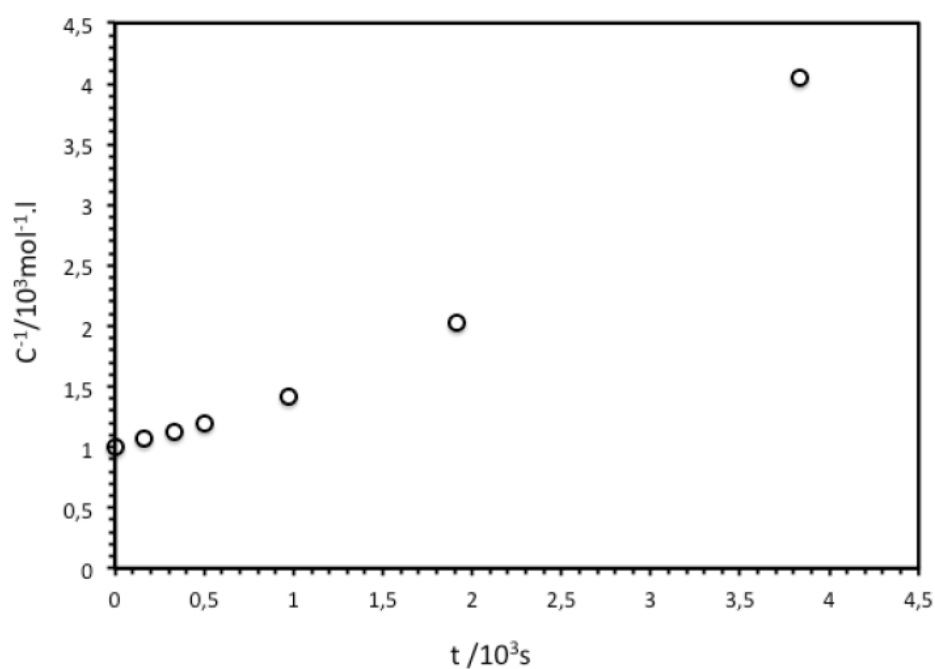


Figure 5 : Évolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3 s).

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expériences	$[\text{Br}^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	Vitesse initiale $\text{(mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$
N°1	0,10	0,10	$4,1.10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6,2.10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16,4.10^{-5}$

22. Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ .

23. Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

Exercice 12 : Cinétique suivie par spectrophotométrie

On considère la réaction totale $\text{R} \rightarrow \text{P}$. Cette réaction est étudiée en mesurant l'absorbance A de la solution dans laquelle R , P et le solvant absorbent. En supposant que la loi de Beer-Lambert est vérifiée, montrer que, lorsque la cinétique de la réaction est d'ordre un par rapport à R , $\ln |A_t - A_\infty|$ est une fonction affine du temps de coefficient directeur $(-k)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln |A_0 - A_\infty|$.

A_0 , A_t et A_∞ : absorbances de la solution aux instants t_0 , t et $t \rightarrow \infty$.

Exercice 13 : Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate

On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en solution aqueuse.

1) Réaction étudiée

a) Ecrire l'équation de la réaction (1) entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate sachant que les couples mis en jeu sont : (I_2/I^-) et $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})$.

b) Dans cette réaction, seule la solution aqueuse de diiode est colorée. Préciser cette couleur.

2) Suivi de la réaction

La réaction (1) est suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps. Rappeler la loi de Beer-Lambert donnant l'absorbance A de la solution de diiode à la concentration C placée dans une cuve d'épaisseur ℓ . On notera ϵ le coefficient d'extinction molaire du diiode à la longueur d'onde λ .

- Si on souhaite vérifier cette loi, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ?
- Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur de la solution aqueuse de diiode.

3) Etude cinétique

On admettra que la loi de Beer-Lambert est vérifiée. On suppose par ailleurs que la réaction étudiée admet un ordre partiel p par rapport aux ions iodure et un ordre partiel q par rapport aux ions peroxodisulfate.

A l'instant $t = 0$, on mélange 20 mL de solution de peroxodisulfate de sodium de concentration initiale $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ et 20 mL de solution de iodure de potassium de concentration initiale $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. On homogénéise le mélange par une agitation rapide et efficace et on remplit aussitôt une cuve de spectrophotométrie de manière à effectuer la première

mesure dès que possible. On mesure l'absorbance A du mélange réactionnel en fonction du temps pour une valeur de $\lambda = 574 \text{ nm}$.

- Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. Montrer, sans calcul supplémentaire, que ces conditions initiales permettront de déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxydisulfate. Donner alors l'expression de la constante apparente de vitesse.
- En faisant un bilan de matière, déterminer la concentration en ions peroxydisulfate à un instant t en fonction de la concentration de diiode à ce même instant.

4) Résultats

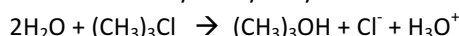
A	0	0.126	0.184	0.241	0.296	0.346	0.396	0.442	0.487	0.527	0.656	0.709
t(s)	0	60	90	120	150	180	210	240	271	300	400	450
A	0.758	0.842	0.878	0.946	1.00							
t(s)	500	600	650	770	880							

$$A_{\infty} = 1.23$$

- Déterminer l'ordre partiel q par rapport aux ions peroxydisulfate par application de la méthode différentielle.
- Vérifier cet ordre partiel par application de la méthode intégrale (on tracera une courbe judicieusement choisie) ; déterminer alors la constante de vitesse apparente de la réaction en utilisant une régression linéaire.
- Comment pourrait-on déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions iodure ?

Exercice 14 : Cinétique suivie par conductimétrie

Le 2-chloro-2-méthylpropane ou chlorure de tertiobutyle s'hydrolyse suivant la réaction :



On suit l'évolution de la réaction par conductimétrie.

- En supposant la réaction d'ordre 1, de constante de vitesse k, établir la relation entre C, C_0 , k et t, où $C = [(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ à l'instant t et $C_0 = [(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ à l'instant initial.

En déduire $\ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}}\right) = -kt$ où σ_{∞} est la conductivité de la solution quand t tend vers l'infini.

- On place sur un agitateur magnétique un bécher contenant 80 mL d'un mélange eau-acétone et 20 mL de chlorure de tertiobutyle de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acétone puis on y introduit la cellule conductimétrique.

On enregistre σ en fonction du temps t, et les valeurs de $y = \ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}}\right) = f(t)$ sont données dans le tableau ci-dessous :

t (s)	0	29	60	80	100	120
y	0	-0,34	-0,66	-0,89	-1,13	-1,33

Vérifier graphiquement que la cinétique est d'ordre 1. En déduire k.

Approche en milieu ouvert**□ Exercice 16 : Hydrodésulfuration dans un réacteur**

On étudie un réacteur où se produit une réaction d'hydrodésulfuration : obtention d'un hydrocarbure et de sulfure d'hydrogène par réaction entre des composés soufrés et du dihydrogène.

Des mesures effectuées à 360°C ont conduit aux résultats suivants, en notant RS le composé sulfuré.

Le dihydrogène est en excès, sa consommation est considérée comme négligeable au cours de la transformation. La concentration d'entrée est notée $[RS]_e$ et la concentration de sortie $[RS]_s$. On indique que $[RS]_e = 30,0 \text{ mol.m}^{-3}$. τ désigne le temps de passage.

$\tau \text{ (h)}$	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$[RS]_s \text{ (mol.m}^{-3}\text{)}$	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

Montrer que l'ordre partiel par rapport au composé sulfuré RS est égal à 1, calculer la constante de vitesse apparente k relative à la transformation.

□ Exercice 16

Une réaction du premier ordre $A \rightarrow B$, de constante de vitesse k , de temps de demi-réaction $t_{1/2} = 1\text{h}$, est réalisée en réacteur ouvert de temps de passage $\tau = 1\text{h}$. Déterminer, en régime stationnaire, le taux de conversion du réactif pour un réacteur ouvert parfaitement agité.

□ Exercice 17

La réaction élémentaire $2A \rightarrow B$ de constante de vitesse $k = 1 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$, est réalisée en phase liquide incompressible dans un réacteur ouvert parfaitement agité en régime stationnaire. Les débits d'entrée et de sortie sont égaux $D = 10\text{L.s}^{-1}$, et en entrée, la concentration de réactif A est $[A]_e = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Sachant que le volume du mélange réactionnel est $V = 1 \text{ m}^3$, déterminer le flux molaire de sortie du réactif. En déduire le taux de conversion.

Résolutions de problème

RP1 : Volume de sang dans le corps humain

On injecte dans le sang d'un individu 10,0 mL d'une solution contenant initialement $^{24}\text{NaCl}$ à une concentration massique de $5,24 \text{ g.L}^{-1}$.

Cinq heures plus tard, on prélève 10 mL de sang du même individu. On trouve alors $1,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ de sodium 24 dans le prélèvement.

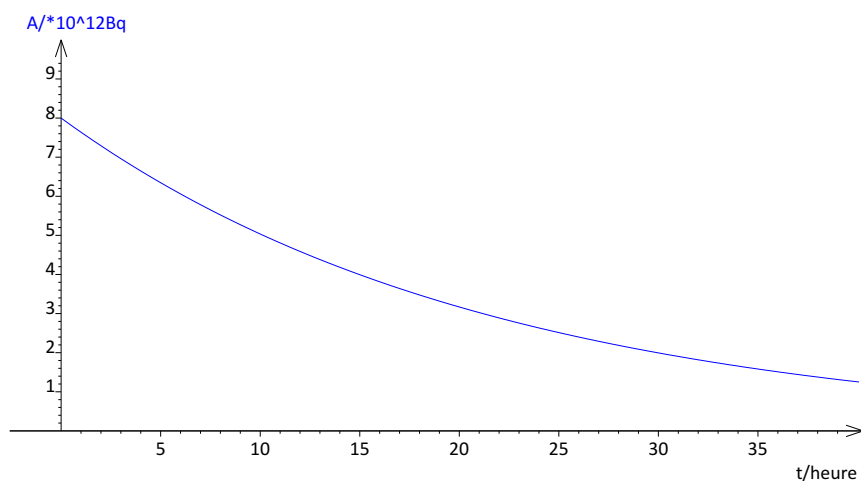
En déduire le volume sanguin de la personne considérée.

Données :

Masses molaires : $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Document : Décroissance radioactive d'un échantillon contenant du sodium 24.



RP2 : Séchage d'une colle

Le séchage d'une colle à prise rapide suit une loi cinétique d'ordre 1. On remarque expérimentalement que cette colle sèche en 5 min à 20°C , et en 2 min à 30°C .

Combien de temps met-elle à sécher à 0°C ?

